

CLIPPEDIMAGE= DE004229031A1

PUB-NO: DE004229031A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 4229031 A1

TITLE: Thermostable coating system for hexa:cyano-benzene on pure oxide free silicon - used as passivation, insulation, sub-coat, surface modifier, organic semiconductor or signal determin. in silicon substra

PUBN-DATE: March 3, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|--------------------------|---------|
| KARL, NORBERT PROF DR | DE |
| MOEBUS, MANFRED | DE |
| GOEPEL, WOLFGANG PROF DR | DE |
| SCHMEISSER, DIETER DR | DE |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|---------|---------|
| BASF AG | DE |

APPL-NO: DE04229031

APPL-DATE: September 1, 1992

PRIORITY-DATA: DE04229031A (September 1, 1992)

INT-CL (IPC): C23C014/12; H01L021/30

EUR-CL (EPC): C23C014/12; H01L021/312, C30B023/02

ABSTRACT:

Thermostable coating system is claimed obtd. by applying hexacyanobenzene (I) to a pure, oxide-free Si surface (II). Mfr. of this involves (a) prepg. a smooth (II); (b) removing the oxide film and other surface contamination from (II) by heating in vacuo above 900 deg.C for several seconds; (c) cooling (II) to under 60 deg.C, pref. with liquid N₂; (d) vapour deposition of (I) in a thickness of over 1, pref. 2-10 nm at under 10 power(-4), pref. under 10 power(-7) Pa; and (e) heating slowly to 100-600, pref. 150-250 deg.C at a rate of ca. 20 deg.C/min. to cause chemical bond formation. USE/ADVANTAGE - The system is used as surface passivation film; electrical insulation; subcoat for other coatings; surface modification; organic semiconductor, opt. in combination with the underlying semiconductor; and determin. of electrical, optical, thermal or chemical data signals in the underlying semiconductor (claimed). Thin film in the sub-monolayer and monolayer range can be produced. The first (I) layer is chemisorbed on (II) with parallel orientation, whilst the second is adsorbed by the first at a different angle and further growth gives 3D clusters of weakly bound mols. Heating converts the first two layers to a very thermostable polymeric film, whilst the clusters are desorbed above 200 deg.C. In contrast, only physisorption occurs on SiO₂ and (I) readily sublimates off on heating to ca. 200 deg.C.



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 29 031 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C23C 14/12
H 01 L 21/30

②① Aktenzeichen: P 42 29 031.7
②② Anmeldetag: 1. 9. 92
②③ Offenlegungstag: 3. 3. 94

DE 42 29 031 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Karl, Norbert, Prof. Dr., 7250 Leonberg, DE; Moebus,
Manfred, 7000 Stuttgart, DE; Goepel, Wolfgang,
Prof. Dr., 7400 Tübingen, DE; Schmeisser, Dieter,
Dr., 7403 Entringen, DE

⑤④ **Molekulare Deckschichten für Halbleiteranwendungen**

⑤⑦ Das organische aromatische Akzeptormolekül Hexacyanbenzol (HCNB) wurde auf Si(111) abgelagert. Wachstumsmodus und elektrische Struktur von HCNB wurden mittels Röntgen- und UV-Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS) untersucht. Dünne Filme im Submonoschicht- und Monoschichtbereich wurden mittels einer massenspektrometrisch gesteuerten Sublimationstechnik hergestellt. Es wurde gefunden, daß HCNB unter allen Expositionsbedingungen auf nicht dissoziative Art adsorbiert wurde. Die Daten erlauben es, zwischen drei verschiedenen Adsorptionsbereichen zu unterscheiden. Die anfängliche Adsorption führt zu bevorzugt paralleler Ausrichtung der HCNB-Moleküle mit einem starken, durch die Wechselwirkung mit dem Substrat induzierten Dipolmoment. Die Austrittsarbeit nimmt um 1,7 eV ab. In zweiter Schicht werden die Moleküle nicht parallel adsorbiert und unterliegen starker Wechselwirkung mit jenen der ersten Schicht. Weitere Exposition führt zum Wachstum dreidimensionaler Cluster schwach gebundener Moleküle, die bei Temperaturen über 200°C desorbieren. Bei diesen Temperaturen reagieren die ausgerichteten Moleküle der ersten zwei Schichten chemisch und bilden eine außerordentlich stabile Übersicht, die bis etwa 600°C bestehen bleibt. Bei noch höheren Temperaturen wird Si-Carbidbildung, also Fragmentation, beobachtet. Im Gegensatz dazu werden auf SiO₂-bedeckten Siliciumsubstraten nur physikalisch adsorbierte Moleküle beobachtet, die um 200°C desorbieren.

DE 42 29 031 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein thermostabiles Schichtsystem für Halbleiteranwendungen sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Die Wechselwirkung organischer Moleküle mit anorganischen Halbleiteroberflächen hat in letzter Zeit erhebliches Interesse gefunden [1–5]. Hexacyanbenzol, $C_{12}N_6$ ("HCNB") ist ein interessantes Molekül bezüglich seiner Oberflächenwechselwirkung, die nicht nur über das erweiterte π -Elektronensystem des aromatischen Rings, sondern auch über die Cyan-(CN)-Gruppen erfolgen kann. Die hohe Elektronegativität der CN-Gruppen ist die Grundlage für ausgeprägte Elektronenakzeptoreigenschaften von HCNB. Die Bildung von Donator-Akzeptor-Komplexen (CT-Komplexen) der HCNB mit anderen donorartigen organischen Molekülen ist in der Literatur schon gelegentlich studiert worden [6–8].

Mit seiner hohen Symmetrie, seiner planaren π -Elektronenkonfiguration, und seiner starken Elektronenaffinität [8] scheint das HCNB-Molekül ein guter Kandidat als Akzeptor zur Bindung weiterer organischer Moleküle unter Bildung von leitfähigen organischen CT-Schichten zu sein, weil ausreichende räumliche Ausdehnung des erweiterten π -Elektronensystems einer Vorbedingung für hohe Leitfähigkeit in CT-Komplexen darstellt. Eine weitere günstige Eigenschaft des HCNB ist seine kubische Kristallstruktur mit der Raumgruppe Pa3 und einer Gitterkonstante von 10,8 Å [9]. Die Anordnung der Moleküle ist in Abb. 1 dargestellt. Die Gitterkonstante beträgt ziemlich genau das Doppelte jener von Si; die Substanz ist damit so gewählt, daß Epitaxie von HCNB auf Si erfolgen kann. Überdies paßt ein einzelnes HCNB-Molekül mit seiner sechsfachen Symmetrie gut in die dreifache Symmetrie der Si(111)-Ebene. Diese Tatsache kann verhindern, daß Bereiche in mehr als einer bevorzugten Ausrichtung wachsen, ein Problem, dem man häufig begegnet wenn organische Substanzen mit niedriger, z. B. monokliner Kristallstruktur auf einem Substrat mit höherer Symmetrie aufwachsen [10, 11]. Die genaue Bestimmung der Elektronenverteilung im HCNB-Kristall [12] zeigt starken intermolekularen Ladungstransfer zwischen den HCNB-Molekülen selbst, von den CN-Gruppen von 6 benachbarten Molekülen zum Zentrum des Benzolrings jedes Moleküls. Das erklärt die hohe Sublimationstemperatur des HCNB-Kristalls im Vergleich mit anderen Molekülen gleicher Masse.

Die Adsorption von Molekülen mit Cyangruppen wie HCN, C_2N_2 [13], und C_6H_5CN [14] auf verschiedenen Übergangsmetalloberflächen ist schon in größerem Umfang untersucht worden. In den meisten Systemen sind die CN-Gruppen parallel zur Substratoberfläche angeordnet. In solchen Fällen wurde gefunden, daß die CN-Schwingung ihren Dreifachbindungscharakter verliert. Daraus folgt eine starke Wechselwirkung der CN-Bindung mit dem Substrat.

Die Adsorption von Benzol auf gespaltenem Si(111) ist von Piancastelli et al. [1, 2] untersucht worden. Auf der getemperten (7×7) Oberfläche finden sie bei Zimmertemperatur keine Adsorption. Auf Spaltflächen (1×2) mit Überstruktur sowie auf amorphen Si-Ebenen finden sie jedoch einen chemisorbierten Zustand bei Zimmertemperatur. Photoemissions- und HREELS-Daten deuten auf eine Spaltung von C-H-Bindungen und die Bindung von C-Si- σ -Bindungen hin, im Gegensatz zur Chemisorption von Benzol auf Übergangsmetall-

oberflächen, wo hauptsächlich die π -Orbitale betroffen sind [15]. Die Adsorption größerer aromatischer Moleküle wie Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PDCTA) und Perylen auf Si(111) ist vor kurzem untersucht worden [3]. In der ersten Schicht wurden stark mit dem Substrat wechselwirkende Moleküle gefunden, die bei Erhitzung auf Temperaturen bis zu 700°C auf dem Substrat bleiben. Sie zersetzen sich erst bei höheren Temperaturen. Bei Pb-Phthalocyanin auf Si(111) andererseits führt die Wechselwirkung zum Zerfall des Moleküls innerhalb der ersten Schicht [5]. Die Ladungsverteilung von Dicyanichinon auf Cu ist vor kurzem untersucht worden. Bei der Adsorption bei niedrigen Temperaturen tritt kein Ladungstransfer auf, während bei höheren Temperaturen eine chemische Reaktion stattfindet die zur Bildung negativ geladener Moleküle führt [16]. Eine über die Substratbindung dieser Moleküle hinausgehende gegenseitige Molekularbindung wurde jedoch nicht beschrieben.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein thermostabiles Schicht System für verschiedene Halbleiteranwendungszwecke zu entwickeln. Diese Aufgabe wurde durch die Merkmale der Patentansprüche 1 bis 5 gelöst.

Die Messungen wurden in einem Doppelkammer-UHV-System (Firma VSW), bestehend aus einer mit der Verdampfquelle für die organischen Substanzen und einem Quadrupol-Massenspektrometer ausgestatteten Präparierkammer, und einer mit einer Röntgenquelle ($MgK\alpha$) und einem hemisphärischen Elektronenenergieanalysator für XPS-Messungen ausgestatteten Analyse- und EELS-Messungskammer durchgeführt. Die UPS- und EELS-Messungen wurden in einer multifunktionellen UHV-Kammer (Firma Leybold) ähnlicher Konstruktion wie in [4] beschrieben durchgeführt. Photoemissionsspektren sind auf die Bindungsenergie einer sauberen Ag-Folie bezogen. Der Basisdruck betrug $2 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Silicium wurde als Kristalle der Größe $1 \times 1 \times 0,05$ cm³, die einem handelsüblichen Waver mit polierter (111)-Oberfläche geschnitten waren, eingesetzt. Die Probe war mit Bor p-leitend dotiert. Sie wurde mit Molybdänklemmen in der Probenhalterung befestigt. Das Oxid wurde durch Erhitzen in der Vakuumkammer auf 1200°C während mehrerer Sekunden entfernt. Nach dem Abkühlen wurde, solange die Temperatur des Si-Kristalls über 50°C lag, überhaupt keine HCNB-Adsorption gefunden, zumindest bei der verwendeten Verdampfungsgeschwindigkeit (siehe unten). Daher wurde nach der Reinigung der Probe der Manipulator mit flüssigem Stickstoff gekühlt um die Proben-temperatur rasch auf Zimmertemperatur zu bringen und um die HCNB-Abscheidung einzuleiten bevor die Si-Oberfläche durch Atome des Restgases wieder kontaminiert wurde.

Zum vergleichsweisen Studium der Adsorption an SiO₂ wurde ein Siliciumblättchen mit natürlicher Oxidschicht ohne weitere Reinigung verwendet. Kontrolle mittels XPS ergab kein C oder N auf der Oberfläche, und stöchiometrisches SiO₂ wie aus der Form des Sips-Peaks hervorging. Reinigung durch Ionenbeschluß wurde nicht angewandt, da sie vorwiegend einen Zerfall der Oxidschicht bewirkte.

HCNB wurde nach der Literatur synthetisiert [17] und als kleine hellgelbe oktaedrische Kristalle erhalten. Es wurde aus einem Graphittiegel bei einer Temperatur von 220°C sublimiert. In den aus diesem Tiegel tretenden Molekularstrahl wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer mit Crossbeam-Ionenquelle eingebracht,

wie Abb. 2 zeigt. Es wurde auf die Molekularmasse von HCNB (228 amu) eingestellt, zur quantitativen Messung der Molekularstrahlintensität.

Die auf der Oberfläche abgelagerte Menge von HCNB wird im folgendem durchwegs in nominellen "HCNB-Masseneinheiten" angegeben. Dieses "HCNB-Masseneinheiten" erhält man durch Multiplikation der Amplitude des Signals bei Masse 228 aus dem Massenspektrometer und der Expositionszeit, und sie sind daher als proportional zu der auf dem Si-Substrat abgelagerten Menge an HCNB anzunehmen. Die Exposition wurde auch aus dem Druckanstieg eines gegenüber dem HCNB-Tiegel angebrachten Ionisationsmanometers geschätzt. Diese zwei Messungen ließen sich durch die Abschwächung des XPS-Si2p-Signals korrelieren. Die Verdampfungsgeschwindigkeit betrug zwischen 0,5 und 2 "HCNB-Masseneinheiten" pro Minute; es wird gezeigt werden, daß Exposition einer Si(111)-Ebene von 0,6 "HCNB-Masseneinheiten" der vollständigen Bildung der ersten adsorbierten Monoschicht entspricht.

Das Massenspektrometer wurde auch benutzt, um die Reinheit des HCNB zu prüfen. Wenn die Temperatur eines frisch beschickten Ofens langsam erhöht wurde, so verdampfte eine unbekannte Verunreinigung der Masse 149 bei etwa 180°C, der sich nach einiger Zeit Wenn die Temperatur dann auf 200°C gesteigert wurde, so verblieben nur die Linien von HCNB und seinen diversen Bruchstücken mit ihren konstanten relativen Intensitätsverhältnissen.

Die C1s- und N1s-XPS-Spektren von HCNB auf Si(111) sind in Abb. 3 für zunehmende Bedeckung dargestellt. Für das anfänglich adsorbierte HCNB (α -Zustand) erhält man eine breite C1s-Linie mit Maximum bei 286,5 eV und einer Halbwertsbreite (FWHM) von 2 eV. Nach weiterer Adsorption erhöht sich die Intensität jener Seite der Linie, die der höheren Bindungsenergie entspricht, bis eine relativ scharfe Linie bei einer Energie von 287,8 eV hervortritt. Dieser Zustand soll als "β-Zustand" bezeichnet werden. Weitere Adsorption führt zu weiterer Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, bis schließlich ein Wert von 288,3 eV für die C1s-Linie erreicht wird ("α-Zustand"). Dasselbe Verhalten wird auch für die N1s-Linie beobachtet, mit einer Verschiebung von einer breiten Linie bei 398 eV über eine Linie bei 399,5 eV zu einem Endwert von 400,3 eV. Die Si2p-Emission verschiebt sich nicht, es reduziert sich nur ihre Intensität. Das Intensitätsverhältnis C1s-N1s beträgt für alle Expositionen 1,25, was dem für ein atomares Verhältnis C:N = 2 : 1 zu erwartenden theoretischen Verhältnis von 1,2 [18] nahekommt. Im α-Zustand beträgt die Halbwertsbreite sowohl der C1s- als auch der N1s-Linie 1,5 eV. Verdampfung von 100 "HCNB-Masseneinheiten" ergab eine vollständige Löschung der Si2p-XPS-Linie, was auf gleichmäßige Bedeckung des Substrats hinweist.

Bei HCNB auf SiO₂-bedecktem Si hat für alle Bedeckungsgrade die C1s-Linie ihr Maximum bei 290 eV; der Ausgangswert schon bei minimaler Exposition liegt nicht bei geringeren Bindungsenergien. Erhitzung der SiO₂-Probe auf 200°C führt zu vollständiger Desorption der HCNB-Moleküle.

Im Falle der Adsorption an reinem Si(111) führt die Erhitzung zu anderen Ergebnissen. Wenn eine Si-Probe mit einem dicken, im α-Zustand adsorbierten HCNB-Film (d. h. ein Substrat das mehr als 5 HCNB-Masseneinheiten ausgesetzt worden war) langsam innerhalb von 10 Minuten auf 200°C erhitzt wird, so desorbiert ein Teil des HCNB; es bleibt etwas HCNB in einem anderen

Zustand zurück, den wir "β-Zustand" nennen wollen. Abb. 4 zeigt einen Vergleich der C1s-Linie für das ursprünglich im (β-Zustand adsorbierte HCNB, das HCNB nach Erhitzen ((β'-Zustand), und das HCNB im α-Zustand vor dem Erhitzen. Die Linien sind auf gleiche Höhe umgezeichnet um den Vergleich der Linienprofile zu erleichtern. Es zeigt sich, daß die Linien für den (β- und den (β'-Zustand gleich aussehen. Die (β'-Linie gewinnt bei weiterer Abscheidung und weiteren Erhitzungsprozessen an Intensität und erreicht schließlich einen Sättigungswert. Dieser Wert variiert jedoch von Probe zu Probe und hängt besonders von der Erhitzungsgeschwindigkeit und von der Filmdicke vor dem Erhitzen ab, während sich das Intensitätsverhältnis von C1s zu N1s während dieser Vorgänge nicht ändert.

Wie in der vergrößerten Darstellung in Abb. 5a gezeigt wird, weist die C1s-Linie des HCNB im α-Zustand einen deutlichen Satelliten 5 eV über der Hauptlinie auf. Im (β'-Zustand ist dieser Satellit nicht mehr sichtbar. Hier wird nur eine breite Schulter auf der höherer Bindungsenergie entsprechenden Seite der Hauptlinie beobachtet. Eine ähnliche Satellitenstruktur findet man auch für die N1s-Linie. Diese Linien werden "Shake-up"-Resonanzen zugeschrieben. In Abb. 5b sind beide Satellitenlinien dargestellt, wobei die Hauptlinien zu gleichen Energien verschoben und auf gleiche Höhe umgerechnet wurden. Es zeigt sich, daß die N1s-"Shake-up"-Emission breiter und zur Hauptlinie hin verschoben ist.

Während weiteren Erhitzens auf 600°C bleibt das XPS-Spektrum von HCNB auf Si(111) im (β'-Zustand unverändert. Bei höheren Temperaturen setzt Zersetzung ein, was zur Verringerung der N1s-Intensität, zu einer Energieverschiebung der C1s-Linie von 287,5 zu 284,9 eV, und zum Auftreten einer Schulter an der Si2p-Linie, 2 eV über der Hauptlinie führt, typisch für die Bildung von Carbid.

Abb. 6a zeigt UPS-HeI-Spektren von HCNB auf reinem Si(111) bei zunehmender Bedeckung. Für Filme mit mehr als 0,6 verdampften HCNB-Masseneinheiten werden deutlich fünf unterhalb EK beobachtet, die den Molekülorbitalen von HCNB zugeschrieben werden können. Diese Linien erscheinen deutlicher im entsprechenden HeII-Spektrum (Abb. 6b). Die Bindungsenergien dieser Linien betragen 4,8, 7,0, 10,2 12,0 und 14,3 eV (unter Ef).

Bei dem dicksten der dargestellten Filme, mit 5 adsorbierten "HCNB-Masseneinheiten", beginnen Aufladungsprobleme aufzutreten, was beiden UPS-Messungen zu einer Schulter im einsetzen der Sekundärelektronen (SEO) und zu einer Verbreiterung aller Linien führt.

Das UPS-HeI-Spektrum einer erhitzten Probe ist in Abb. 7 dargestellt. Die Austrittsarbeit ist derjenigen, die bei geringeren Mengen an adsorbiertem HCNB (1 bis 2 "HCNB-Masseneinheiten") erhalten wird, gleich; die drei Linien hoher Bindungsenergie werden jedoch nicht mehr beobachtet.

Die Austrittsarbeit der Probe, gemessen durch SEO, ist in Abb. 8 dargestellt. Nach anfänglicher HCNB-Exposition zeigt sie eine bemerkenswerte Verschiebung zu niedrigeren Werten. Die Verschiebung der Austrittsarbeit erreicht einen Maximalwert von 1,8 eV; für höhere Expositionen von HCNB verringert sich die Verschiebung der Austrittsarbeit und erreicht einen Sättigungswert um 1,4 eV.

Die UPS-Daten für an SiO₂ adsorbiertes HCNB können infolge der starken SiO₂-Linien nur durch Differenzspektren ermittelt werden. Es können die gleichen

Linien wie jene für HCNB auf Si(111) (Abb. 6) beobachtet werden. Die Austrittsverschiebungen während der Ablagerung des HCNB auf SiO₂ sind auch in Abb. 8 dargestellt. Im Gegensatz zu reinem Si betragen diese Verschiebungen nur 0,4 eV.

Die EELS-Spektren des HCNB für einen dickeren Film im α -Zustand und für einen erhitzten Film im (β '-Zustand sehen identisch aus. Drei Linien können unterschieden werden, welche, durch Vergleich mit den IR-Daten [23], der C-C-Skelettschwingungen und den C-N-Streckschwingungen bei Energien von 176 meV und 279 meV zugeordnet werden können. Eine weitere Linie bei 370 meV kann einer CH-Schwingung zugeordnet werden, die in idealen HCNB-Filmen nicht vorhanden sein sollte. Die Intensität dieser Linie nimmt mit der Zeit zu.

I Wachstumsmodell

Bei keinem Bedeckungsgrad gibt es Hinweise auf eine dissoziative Wechselwirkung zwischen HCNB und dem reinen Si(111)-Substrat, wie aus dem nach allen Expositionen beobachteten stöchiometrischen C/N-Verhältnis hervorgeht. Jegliche Dissoziationsprodukte würden entweder desorbieren oder mit der Si(111)-Oberfläche reagieren; doch wird gefunden, daß die Schichten bis zu 700°C stabil sind. Dieses Ergebnis ist überraschend, wird doch die Si(111)-Oberfläche infolge ihrer "dangling bond"-Oberflächenzustände als reaktiv angesehen. Bei anderen organischen Adsorbatsystemen wie PbPc ist dissoziative Wechselwirkung beobachtet worden [5]. Die Emission der Si-Oberflächenzustände wird durch Exposition gegen nur 0,1 HCNB-Masseneinheiten vollständig gelöscht. Dies könnte auf eine geänderte "surface reconstruction" hinweisen.

Die XPS-Intensitäten geben Aufschlüsse über die Wachstumsmechanismen der HCNB-Filme bei zunehmender Bedeckung. Die Abhängigkeit der XPS-Intensitäten von der Menge an HCNB, bestimmt durch unsere exakte massenspektrometrische Technik, kann zur Erstellung eines Wachstumsmodells für die HCNB-Filmbildung herangezogen werden, und auch dazu, herauszufinden welcher Zustand der Bedeckung mit einer einzelnen Monoschicht entspricht.

Die Erzielung einer Monoschicht, sowie Änderungen des Wachstumsmodus, können als Sprünge oder Knicke in einem Diagramm der XPS-Linienintensitäten gegen die Menge an abgelagertem HCNB diskutiert werden. Manchmal werden diese Diskontinuitäten deutlicher sichtbar, indem das Adsorbat-Signal gegen das Substrat-Signal aufgetragen wird. In Abb. 9a wird das Si2p-Signal (als $-\ln(I_{Si}/I_{SiO})$) wobei I_{SiO} das Signal des nackten Substrats darstellt) gegen die HCNB-Menge 6 (in HCNB-Masseneinheiten) aufgetragen. Bei $\Theta = 2$ ist ein deutlicher Knick zu sehen. Abb. 9b zeigt das C1s-Signal gegen das Si2p-Signal, in relativen Einheiten. Auch hier ist ein Knick zu sehen, jedoch bei $I_{Si}/I_{SiO} = 0,95$. So können wir aus den Sprüngen in den Datenpunkten in Abb. 9 drei Wachstumsbereiche unterscheiden, wobei der erste bis $I_{Si}/I_{SiO} = 0,95$ reicht, der zweite bis $I_{Si}/I_{SiO} = 0,6$, und der dritte von diesem Punkt an zu dickeren Filmen.

Es kann leicht gezeigt werden, daß für den Fall eines homogenen Adsorbats (wie einzelne Atome) die Datenpunkte in einem Diagramm I_c gegen I_{Si} immer auf einer Geraden von I_c bis I_{Si} liegen, unabhängig vom Wachstumsmodus. Die Tatsache, daß die Datenpunkte für geringe Bedeckung in Abb. 9b deutlich von dieser Gera-

den abweichen muß daher auf subtile Effekte intramolekularer Streuung und Photoelektronenbeugung zurückgehen. Während eine detaillierte Berechnung über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht, so scheint doch klar der Unterschied bei den ersten zwei Wachstumsmoden in einer unterschiedlichen Ausrichtung der Moleküle relativ zum Substrat liegen muß. Da das Verhältnis der beiden Si2p-Signale am Ende der beiden Bereiche ungefähr gleich jenem zwischen Breite und Länge eines HCNB-Moleküls ist, so nehmen wir an, daß im ersten Wachstumsmodus die Moleküle parallel zum Substrat adsorbiert werden. Danach werden die Moleküle mehr senkrecht zum Substrat adsorbiert (wie auch aus der Volumenkristallstruktur, siehe Abb. 1) zu erwarten ist. Sie bilden eine zweite Schicht die, infolge der Form der Moleküle, viel dicker ist als die erste. Wir können aber nicht sagen, ob die beiden Wachstumsmoden klar getrennt sind oder ob ein gewisser Anteil der Moleküle schon vor Auffüllung der ersten Schicht in senkrechter Ausrichtung adsorbiert wird.

Nach Abschluß der ersten zwei Schichten nehmen wir an, daß ein dritter Wachstumsmodus einsetzt, der nach den Daten in Abb. 9a als Inselwachstum identifiziert werden kann, was dem bekannten Wachstumsmodus nach Stranski-Krastanow (siehe [19]) entspricht. Jetzt ist die Veränderung des Si2p-Signals pro adsorbiertem Molekül viel geringer als vorher, da die Oberfläche größtenteils unverändert bleibt, weil die zusätzlichen HCNB-Moleküle in Clustern angehäuft werden. Dieses Wachstumsmodell kann den langsam variierenden Teil der Daten in Abb. 9a nach dem Knick erklären.

Bei dicken Filmen weist das UPS-Spektrum eine ausgeprägte Schulter in SEO auf, was auf Bereiche mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten hinweist. Der Peak im SEO ist noch sichtbar, eine Tatsache die durch den Beitrag eines Signals von den nur wenig bedeckten Teilen der Probe, die daher nicht aufgeladen sind, erklärt werden kann, während die Schulter bei niedrigeren kinetischen Energien durch dicke Schichten verursacht wird und sich auf die gleichen Werte wie jene für an SiO₂-bedecktem Si adsorbiertes HCNB zubewegt. Leider erreicht der Wert wegen der Störung durch Aufladungseffekte keine Sättigung. Jedoch stützt auch diese Beobachtung das Inselwachstumsmodell. Wenn es sich um ein Wachstum Schicht für Schicht handelt, so sollte die Probe nicht fortdauernd den SEO der zweiten Schicht ergeben, sondern gleichmäßig aufgeladen werden.

II Ladungsverteilung im Adsorbatkomplex

Die XPS-Bindungsenergiemessungen geben Aufschlüsse über die Ladungsverteilung im HCNB-Molekül und deren Verschiebung durch Wechselwirkung mit der Si(111)-Oberfläche.

Es ist bemerkenswert, daß die Halbwertsbreiten der C1s- und N1s-Emissionslinien für kondensierte HCNB-Filme ähnlich sind obwohl das Molekül zwei nichtäquivalente C-Atome aufweist. Auch liegt die CN-Streckschwingung aus den IR- und EELS-Messungen relativ hoch, verglichen etwa jener von HCN mit 260 meV [20]. Dies kann durch die Elektronegativität der CN-Gruppe erklärt werden, die Ladung aus dem Benzolring abzieht und so die Bindungsstärke erhöht [9]. Gleiche Überlegungen können auch zur Interpretation der XPS-Daten herangezogen werden. Für Monocyanbenzol, C₆H₅CN beträgt nach [14] die Bindungsenergie des Cyan-C-Atoms 287,1 eV, jene der Ring-C-Atome ist um 1,6 eV

geringer, während jene des Ring-C-Atoms nächst der CN-Gruppe nur um 0,6 eV geringer ist. Im HCNB-Molekül sind alle Ringatome mit einer CN-Gruppe verbunden. Wegen des starken Ladungstransfers werden sie stärker positiv geladen. Ihre 1s-Bindungsenergie wird erhöht und kommt jener der C-Atome in der CN-Gruppe nahe. Infolgedessen überlagern sich die XPS-Linien der zwei verschiedenen C-Atome und können daher in unseren XPS-Spektren nicht unterschieden werden.

Diese Überlegungen sind jedoch nur gültig solange die Relaxation im Endzustand für beide Arten von Kohlenstoffatomen, jene im Benzolring und jene in den Cyangruppen, gleich ist. Dies ist der Fall wenn nur ein einziges π -System, über das ganze Molekül ausgedehnt, vorliegt, d. h. sehr wirksame π -Elektronenwechselwirkung für alle $C_{2p\pi}$ -Orbitale. Andernfalls sollte die Endzustandsabschirmung des aromatischen Systems sich von jener der CN-Gruppen unterscheiden und damit unterschiedliche kinetische Energien der Photoelektronen ergeben, wie z. B. für DCNCh auf Cu gefunden wurde [16].

Die Verschiebung der N1s- und C1s-Niveaus zu niedrigeren Bindungsenergien im Monoschichtbereich läßt sich durch bessere Abschirmung des 1s-Lochs in Nachbarschaft zum Substrat durch eine entfernungsabhängige Relaxationsverschiebung erklären [21]. Für die anfangs adsorbierten Moleküle (τ -Zustand) ist die C1s-Linie ziemlich breit, woraus geschlossen werden kann, daß das π -System, des Rings von jenem der CN-Gruppen getrennt ist, was zu unterschiedlichen C1s-Bindungsenergien führt. Dies würde mit der geringeren Intensität der Satellitenemissionen und mit einer Ausbiegung der CN-Gruppen aus der Ebene übereinstimmen, wie die im nächsten Absatz diskutierten UPS-Daten nahelegen.

Die Wechselwirkung mit dem Si(111)-Substrat äußert sich nicht nur in den wechselnden Bindungsenergien, sondern auch in den Satellitenstrukturen. Die bei höheren Bindungsenergien beobachtete Satellitenemission geht auf "Shake-up"-Prozesse zurück. Die Energiedifferenz von 4,5 eV ist vergleichbar der Energie der stärksten optischen Absorptionsbande des HCNB die bei 4,7 eV liegt [22]. Solche Strukturen treten bei aromatischen Kohlenwasserstoffen mit ausgedehnten π -Systemen häufig auf. Daß in der ersten Schicht die Satellitenemission geringer ist, zeigt deutlich, daß das π -System durch die Oberflächenwechselwirkung insofern betroffen ist, als seine Ausdehnung reduziert wird.

III UPS-Verschiebungen

Die bemerkenswerteste Erscheinung bei der Adsorption an reinem Si(111) ist die starke Erhöhung der Austrittsarbeit mit zunehmender Exposition. Sie erreicht ihren höchsten Wert für $\Theta = 0,5$, einen Wert der vorhin, ausgehend von den XPS-Daten, als Abschluß des Wachstumsmodus mit bevorzugt parallel ausgerichteten Molekülen verstanden worden ist. Diese Verschiebung der Austrittsarbeit kann nur durch eine Dipolschicht an der Grenzfläche verursacht werden. Das Valenzbandmaximum des Si(111)-Substrats verschiebt sich bei Exposition gegen HCNB nicht meßbar, und daher kann ein Elektronentransfer von Si zu den adsorbierten HCNB-Molekülen ausgeschlossen werden. Daher ist die Veränderung der Austrittsarbeit auf eine Grenzflächen-Dipolschicht, die sich innerhalb der adsorbierten HCNB-Moleküle bilden muß, zurückzuführen. Der Anfangswert des Dipolmoments dieser Schicht kann auf etwa 0,1 Debye/Å² geschätzt werden. Dieses eher große

Dipolmoment kann durch Ausbiegung der CN-Gruppen aus der Ebene erklärt werden. Wegen der Elektro-negativität der CN-Gruppen ergäbe eine solche Deformation die nötigen Dipole. Diese Deformation sollte sich auch in den Valenzniveaus der Moleküle niederschlagen. Ein Hinweis auf eine solche Veränderung liegt darin, daß in unseren UPS-Daten die Linien 3 bis 5 bei sehr dünnen Filmen nicht mehr zu beobachten sind.

Daher unterscheidet sich die chemische Bindung von HCNB an die Si(111)-Oberfläche von jener, die für an Übergangsmetalloberflächen adsorbiertes CN und NCCN gefunden wurde [13], wo angenommen wird, daß die CN-Gruppen parallel gebunden werden was die Energie der CN-Dreifachbindungs-Streckschwingung erheblich verringert. Im Gegensatz dazu wird die CN-Schwingung in unseren EELS-Spektren immer bei den gleichen Werten wie im HCNB-Kristall gefunden.

Beginnend mit dem zweiten Wachstumsmodus zeigt das UPS-Spektrum alle Linien die auch bei dickeren Filmen zu sehen sind. Diese Moleküle sind daher chemisch unverändert; die Verschiebung der inneren Niveaus zu höherer Bindungsenergie (XPS) ist auf einen Abschirmeffekt und auf eine Veränderung in der Austrittsarbeit zurückzuführen. Daß diese Verschiebung der Austrittsarbeit sich verringert wenn mehr HCNB adsorbiert wird, kann durch Abschirmung der Dipole der bevorzugt parallel ausgerichteten Moleküle der ersten Schicht durch die Moleküle der zweiten Schicht erklärt werden.

IV Temperaturbeständigkeit

Die relativ hohe Sublimationstemperatur des HCNB, verglichen mit rein durch Van-der-Waals-Kräfte gebundenen Kristalle von Molekülen gleichen Molekulargewichts, z. B. Tetracen ($C_{18}H_{12}$) geht auf intermolekulare Wechselwirkung benachbarten Molekülen im Kristall zurück [9]. Desorption von HCNB aus dickeren Filmen, d. h. im α -Zustand, erfordert Erhitzen auf etwa 200°C, vergleichbar mit der zur Sublimation aus dem HCNB-Tiegel erforderlichen Temperatur. Also kann geschlossen werden, daß HCNB im α -Zustand, das nach den XPS-Daten in Clustern vorliegt, im wesentlichen durch intermolekulare Wechselwirkungen dreidimensional stabilisiert wird. Nach Erhitzen und Desorption der Moleküle im α -Zustand verbleibt restliches HCNB auf dem Si-Substrat im (β -Zustand mit erheblich höherer Bindungsenergie, da es bis zu Temperaturen von 600°C stabil bleibt. Die Dicke dieser Schicht ist größer als jene der ersten Monoschicht und entspricht ungefähr jener, bei welcher der zweite Wachstumsbereich abgeschlossen ist. Sie kann plausibel als Doppelschicht, eine erste Monoschicht aus bevorzugt parallel zur Substratoberfläche angeordneten Molekülen enthaltend: das hohe Dipolmoment wird durch die zweite Schicht aus bevorzugt senkrecht zum Substrat ausgerichteten Molekülen kompensiert. Da einige der Valenzlinien im UPS nicht mehr auftreten, muß sich die elektronische Struktur der stehenden Moleküle auch irgendwie geändert haben, durch veränderte Wechselwirkung mit dem Substrat oder mit bereits adsorbierten Molekülen der ersten Schicht. Während die starke Wechselwirkung der ersten Moleküle sofort bei Adsorption auftritt (anders könnte die Verschiebung der Austrittsarbeit nicht erklärt werden), tritt die starke Bindung der Moleküle im (β -Zustand erst nach Erhitzen des Substrats auf über 200°C ein, denn unmittelbar nach Adsorption von 2 HCNB-Masseneinheiten sieht das UPS-Spektren im wesentli-

chen wie das eines dicken Films aus, d. h. die (stehenden) Moleküle unterliegen nur schwacher Wechselwirkung mit dem Substrat. Linien 3 bis 5 im Valenzspektrum verschwinden erst nach Erhitzen, obwohl (je nach Erhitzungsgeschwindigkeit) die C1s-Intensität sich nicht mehr verändert hat. Nach dieser Hitzebehandlung sind die Moleküle so stark gebunden, daß sie bei Temperaturen bis zu 600°C unverändert bleiben. Es gibt Gründe anzunehmen, daß dieser Zustand als ein Polymerisationszustand zu betrachten ist:

In HCNB-Einzelkristallen kann bei Erhitzen eine autokatalytische Polymerisierungsreaktion, ausgehend von Fehlern oder Verunreinigungen, beobachtet werden [22]. Bei den dünnen Filme im Vakuum ist die Desorption offenbar der schnellere Prozeß, es sei denn die Moleküle seien stärker an das Substrat gebunden, wie es für die erste Monoschicht zutrifft. Die nach Erhitzen erhaltenen, weniger strukturierten UPS-Spektren stützen diese Interpretation von miteinander verbundenen, ein großes polymerisiertes Netz bildenden, HCNB-Molekülen. Endständige Radikale die ohne Reaktionspartner bleiben werden wahrscheinlich durch H-Atome aus dem Restgas abgesättigt. In den EELS-Spektren sind H-Atome sichtbar. Die Radikalbildung wird auch durch den Elektronenstrahl des EELS-Spektrometers eingeleitet, da nach einigen Stunden der Exposition die CH-Schwingungslinie erheblich zugenommen hat. In jedem Falle wird nur ein Bruchteil der 6 CN-Gruppen eines Moleküls von diesem Vorgang betroffen, da die CN-Schwingung weiterhin an gleicher Stelle wie zuvor beobachtet wird.

Der Bruchteil der HCNB-Moleküle, der dieser Polymerisationsreaktion unterliegt, ergibt sich aus einer Konkurrenz zwischen der chemischen Reaktion und der Resublimation ins Vakuum. Die Sättigung der XPS-Intensität nach einigen Verdampfungs-Erhitzungs-Kreisläufen kann einer Auffüllung der Lücken zwischen den stehenden Molekülen zugeschrieben werden. Daß die Enddicke für verschiedene Filme etwas variiert, liegt wahrscheinlich an etwas verschiedenen Anordnungen der Moleküle der ersten Schicht die eine unterschiedliche Anzahl an Chemisorptionszentren für nachfolgende Moleküle ergeben.

Im Falle der inerten SiO₂-bedeckten Si-Oberfläche tritt nur Physisorption auf. Daher ergibt sich keine Verschiebung der XPS-Bindungsenergien für unterschiedliche Dicken, und es wird keine Dipolschicht an der Grenzfläche gebildet. Bei Erhitzen desorbieren alle Moleküle bevor sie irgendeiner chemischen Reaktion unterliegen.

Bei der Adsorption von HCNB-Molekülen an einer reinen Si(111)-Oberfläche können drei verschiedene Wachstumsmoden unterschrieben werden:

1. Der π -Zustand besteht aus bevorzugt parallel zur Si-Oberfläche ausgerichteten Molekülen. Dieser Zustand ist zu beobachten bis sich etwa eine Monoschicht gebildet hat. Interessanterweise wird trotz der starken Elektronegativität des HCNB kein Ladungstransfer vom Si-Substrat beobachtet, da das Valenzband von Si(111) sich gegenüber dem Fermi-Niveau nicht verschiebt. Statt dessen bildet sich eine Dipolschicht innerhalb der HCNB-Schicht. Wir nehmen an, daß die CN-Gruppen so von der Si-Oberfläche weggebogen werden, daß das π -System des Benzolrings und die CN-Gruppen entkoppelt werden. Dies führt zu einer sehr breiten C1s-Linie im XPS und zu einer sehr breiten und un-

strukturierten Satelliten-Photoelektronenemission. 2. Nachdem die Oberfläche mit bevorzugt parallel ausgerichteten Molekülen bedeckt worden ist, bilden weitere Moleküle den β -Zustand. In diesem Zustand ist es offensichtlich energetisch günstiger, wenn nachfolgende Moleküle das riesige Dipolmoment der ersten Schicht durch Adsorption in einer anderen Ausrichtung kompensieren. In diesem zweiten Zustand unterliegen die Moleküle nur schwacher Wechselwirkung mit dem Substrat. Die UPS-Spektren sind identisch mit jenen dickerer Filme. Die XPS-Linien sind im wesentlichen nicht verschoben, abgesehen von einer distanzabhängigen Relaxation. Sie weisen deutliche Satellitenemission auf. Das starke Dipolmoment der ersten Schicht an der Oberfläche ist teilweise abgeschirmt, so daß die ursprüngliche Verschiebung der Austrittsarbeit herabgesetzt ist.

3. Weitere HCNB-Moleküle werden nur schwach adsorbiert. Sie sind recht beweglich und bilden dreidimensionale Cluster (α -Zustand). Die geringe Breite der C1s-Linie zeigt, daß alle C-Atome demselben, das gesamte Molekül umfassenden π -Elektronensystem angehören.

Erhitzen der Filme auf über 200°C führt zur Desorption der HCNB-Cluster des α -Zustands. Die Moleküle im β -Zustand sublimieren nicht ab; wir schließen, daß sie einer Polymerisationsreaktion unterliegen, wodurch die Valenzbandlinien verändert werden und nur eine eher strukturlose UPS-Emission verbleibt. Das Intensitätsverhältnis C1s zu N1s ändert sich nicht. Daher folgern wir, daß während der Bildung dieses β -Zustandes keine Molekülfragmente desorbieren. Erst nach Erhitzen auf über 600°C tritt Zersetzung ein, angezeigt durch die Ausbildung von XPS-Spektren ähnlich jenem von Si-Carbid.

Im Falle von SiO₂ bildet sich der α -Zustand bei allen Bedeckungsgraden, selbst im Monoschichtbereich. Offenbar liegen auf diesem inerten Substrat nur physisorbierte HCNB-Moleküle vor. Die Moleküle sind schwach gebunden; bei Erhitzen sublimieren sie bei ca. 200°C ab, bevor irgendeine Reaktion zwischen den Molekülen erfolgen kann.

Wir haben gezeigt, daß die Adsorption des organischen Moleküls HCNB auf Silicium für reines Si(111) und für SiO₂-bedecktes Si unterschiedlich verläuft. Auf reinem Si(111) wird die erste Schicht chemisch adsorbiert. Erhitzen dieser Schicht ergibt eine thermisch sehr stabile, offensichtlich polymere Deckschicht. Dieser letztere Aspekt ist für elektronische Anwendungen von großer Bedeutung.

Die in der Beschreibung angeführte Literatur ist im folgenden zusammengefaßt:

- [1] M.N. Piancastelli, G. Margaritondo, J. Anderson, D.J. Frankel, G.J. Lapeyre, Phys. Rev. B 30 (1984) 1945.
- [2] N. Tache, Y. Chang, M.K. Kelly, G. Margaritondo, G. Quaresima, M. Capozzi, P. Perfetti, M.N. Piancastelli, Appl. Phys. Lett 50 (1987) 531.
- [3] U. Zimmermann, G. Schnitzler, N. Karl, E. Umbach, R. Dudge, Thin Solid Films 175 (1989) 85.
- [4] A. Rager, B. Gompf, L. Dürselen, H. Mockert, D. Schmeißer und W. Göpel, J. Molecular Electr. 5 (1989) 227.
- [5] B. Gompf, D. Schmeißer und W. Göpel, in Vorb.
- [6] H. Möhwal, A. Böhm, Chem. Phys. Lett 43 (1976) 49.
- [7] A. Sucharda-Sobczyk, L. Syper, J. Chem. Soc. Fara-

day II 71 (1975) 1994.

[8] A.L. Farragher, F.M. Page, Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 2369.

[9] U. Drück, A. Kutoglu, Acta Cryst. C39 (1983) 638.

[10] A. Möbus, M. Schreck, N. Karl, Thin Solid Films 175 (1989) 89.

[11] T. Kobayashi, K. Yase, N. Uyeda, Acta Cryst. B40 (1984) 263.

[12] U. Drück, A. Kutoglu, Z. Krist. 166 (1984) 233.

[13] M.E. Kordes, W. Stenzel, H. Conrad, Surf. Sci. 10 186 (1987) 601.

[14] K. Kishi, Y. Okino, Y. Fujimoto, Surf. Sci. 176 (1986) 23.

[15] D.R. Lloyd, C.M. Quinn, N.V. Richardson, Solid State Comm. 23 (1977) 141.

[16] D. Schmeißer, A. Jimenez-Gonzales, J.U. von Schütz, J. Taborski, V. Wüstenhagen, E. Umbach, W. Göbel, Synth. Met., im Druck.

[17] K. Wallenfels, K. Friedrich, Tetrahedron Lett. 19 (1963) 1223.

[18] M.P. Seah, Surf. Interf. Anal. 2 (1980) 222.

[19] E. Argile, G.E. Rhead, Surf. Sci. Reports 10 (1989) 277.

[20] M.E. Kordes, W. Stenzel, H. Conrad, Surf. Sci. 205 (1988) 100.

[21] K. Jacobi, Phys. Rev. B38 (1988) 6291.

[22] N. Karl, Doktorarbeit, Univ. Freiburg, BRD (1968).

[23] K. Friedrich, Doktorarbeit, Univ. Freiburg, BRD (1963).

[24] W.D.S. Motherwell, PLUTO, A Program for Plotting Molecules and Crystal Structures [Ein Programm für das Zeichnen von Molekülen und Kristallstrukturen], im Cambridge Crystallographic Data File, Univ. of Cambridge, Cambridge, England.

Die den Erfindungsgegenstand erläuternden Abbildungen zeigen im einzelnen:

Abb. 1 Kristallstruktur von HCNB, projiziert in Richtung [100] (a) und [111] (b), mit den atomaren Koordinaten von Ref. 9 mittels des Programms PLUTO [24] gezeichnet.

Abb. 2 Massenspektrometrisch gesteuerte Sublimationszelle.

Abb. 3 Entwicklung der C1s- (a) und N1s- (b) Linien bei zunehmender Bedeckung von Si(111) mit HCNB. Die Menge an auf der Oberfläche abgelagertem HCNB ist in "HCNB-Masseneinheiten" angegeben, wie im Text beschrieben.

Abb. 4 Unterschiedliche Bindungsenergien des C1s-Niveaus für HCNB auf Si(111) in einem dicken ungetemperten Film mit 5 HCNB-Masseneinheiten (α -Zustand), im selben Film bei 200°C getempert (β' -Zustand), und in einem dünnen ungetemperten Film mit 0,5 HCNB-Masseneinheiten (β -Zustand). Die Linien wurden auf gleiche Höhe umgezeichnet um den Vergleich ihrer Konturen zu ermöglichen.

Abb. 5 (a) Satellitenemission des C1s-Niveaus von HCNB im α -Zustand (1) und im β -Zustand (2).

(b) Vergleich der "Shake-up"-Resonanzen im s-Zustand für die C1s-Linie (punktierte Kurve) und die N1s-Linie (ausgezogene Kurve). Die Kurven wurden so verschoben und umgerechnet, daß die beiden Hauptlinien gleiche Höhe und energetische Lage aufweisen.

Abb. 6 (a) UPS-Spektrum (HeI) von HCNB auf Si(111) für zunehmende Bedeckung (die Menge an HCNB ist in HCNB-Masseneinheiten angegeben).

(b) UPS-Spektrum (HeII) von HCNB auf Si(111).

Abb. 7 UPS-Spektren (HeI) für 0,5 HCNB-Massen-

einheiten an auf Si(111) abgelagertem HCNB, und nach weiterer Ablagerung von HCNB und nachfolgendem Erhitzen. Beide Filme weisen die gleiche C1s-Linienintensität im XPS auf, was auf gleiche nominelle HCNB-Bedeckung deutet.

Abb. 8 Veränderung der Austrittsarbeit nach Exposition von Si(111)- (O) und SiO₂- (•) Oberflächen gegen HCNB.

Abb. 9 (a) Abhängigkeit der Si2p-XPS-Intensität I_s von der Menge der Menge an verdampftem HCNB, aufgetragen als $\ln(I_{sio}/I_s)$. (I_{sio} = Si-Intensität des nackten Substrats)

(b) Abhängigkeit der C1s-XPS-Intensität von der Si2p-Intensität für verschiedene HCNB-Bedeckungen.

Patentansprüche

1. Thermostabiles Schichtsystem entstanden durch Aufbringen von Hexacyanbenzol (HCNB) auf reinen oxidfreien Si-Oberflächen.

2. Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Si-Oberfläche (111)-orientiert ist.

3. Schichtsystem nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch chemische Bindung der HCNB-Moleküle untereinander und an die Si-Oberfläche.

4. Verfahren zur Herstellung des Schichtsystems nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

a) Präparation einer glatten Si-Oberfläche,

b) Entfernung der Oxidschicht und anderen Oberflächenkontaminationen der Si-Oberfläche durch Erhitzen der Si-Oberfläche im Vakuum auf Temperaturen über 900°C über mehrere Sekunden,

c) Kühlen der Si-Oberfläche, vorzugsweise mit flüssigem N₂ auf Temperaturen unter 60°C,

d) Aufbringen des HCNB auf die Si-Oberfläche durch Aufdampfen im Vakuum unter 10⁻⁴ Pa, vorzugsweise unter 10⁻⁷ Pa in einer Schichtdicke größer 1 nm, vorzugsweise zwischen 2 und 10 nm, sowie

e) langsames Aufheizen der Si-Oberfläche auf einen Temperaturbereich von 100 bis 600°C, vorzugsweise 150 bis 250°C mit einer Heizrate von ca. 20°C pro Minute zur Durchführung der chemischen Bindungsreaktionen zwischen den HCNB-Molekülen untereinander und der Si-Oberfläche.

5. Verwendung der Schichtsysteme nach Anspruch 1 bis 4 als

a) Deckschicht zur Oberflächenpassivierung,

b) elektrische Isolationsschicht,

c) Unterlage für weiteren Schichtaufbau,

d) zur Modifikation von Oberflächenzuständen,

e) als organische Halbleiterschicht,

f) als organische Halbleiterschicht in Verbindung mit dem darunterliegenden Halbleiter,

g) zur Vermittlung elektrischer Informationssignale an den darunterliegenden Halbleiter,

h) zur Vermittlung optischer oder thermischer Strahlungsinformationssignale an den darunterliegenden Halbleiter,

i) zur Vermittlung chemischer Informationssignale an den darunterliegenden Halbleiter.

- Leerseite -

FIG.1
(A)

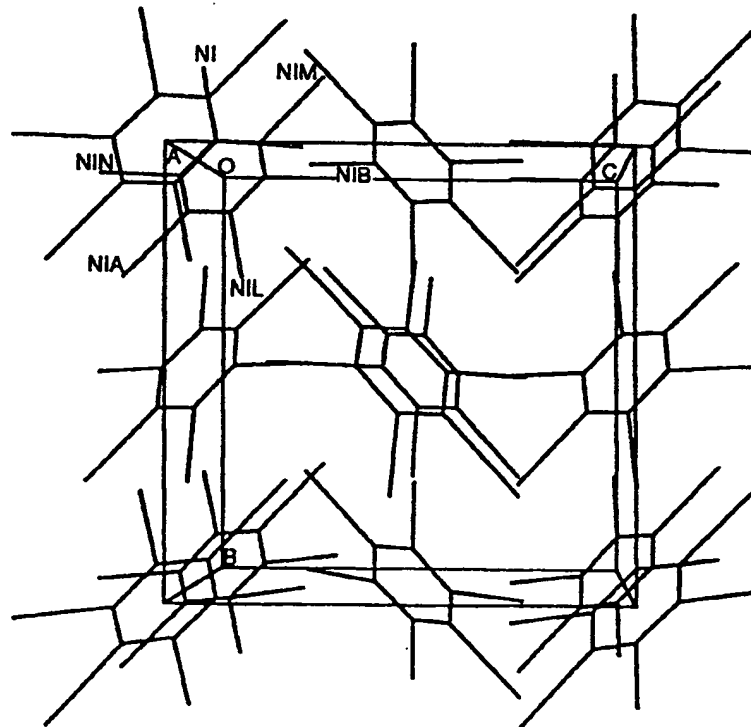
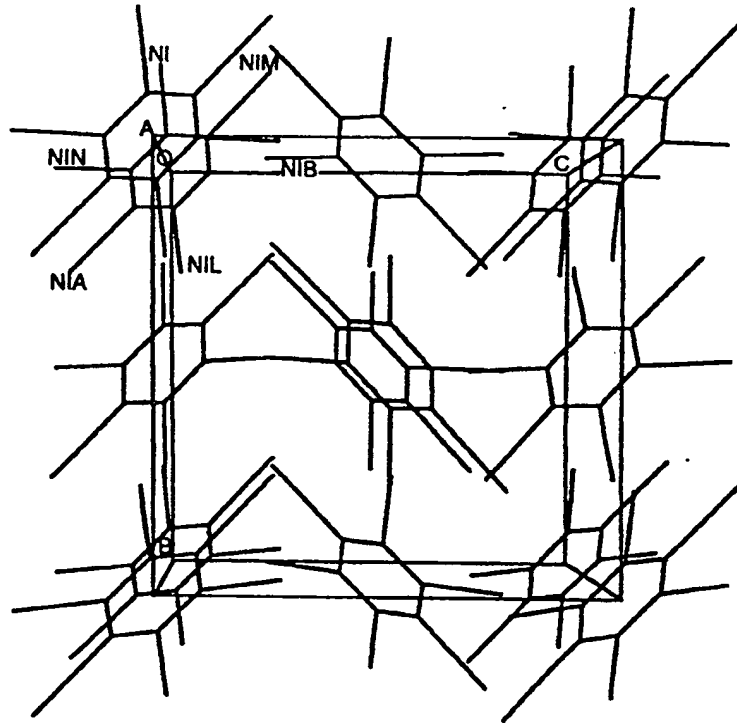


FIG.1
(B)

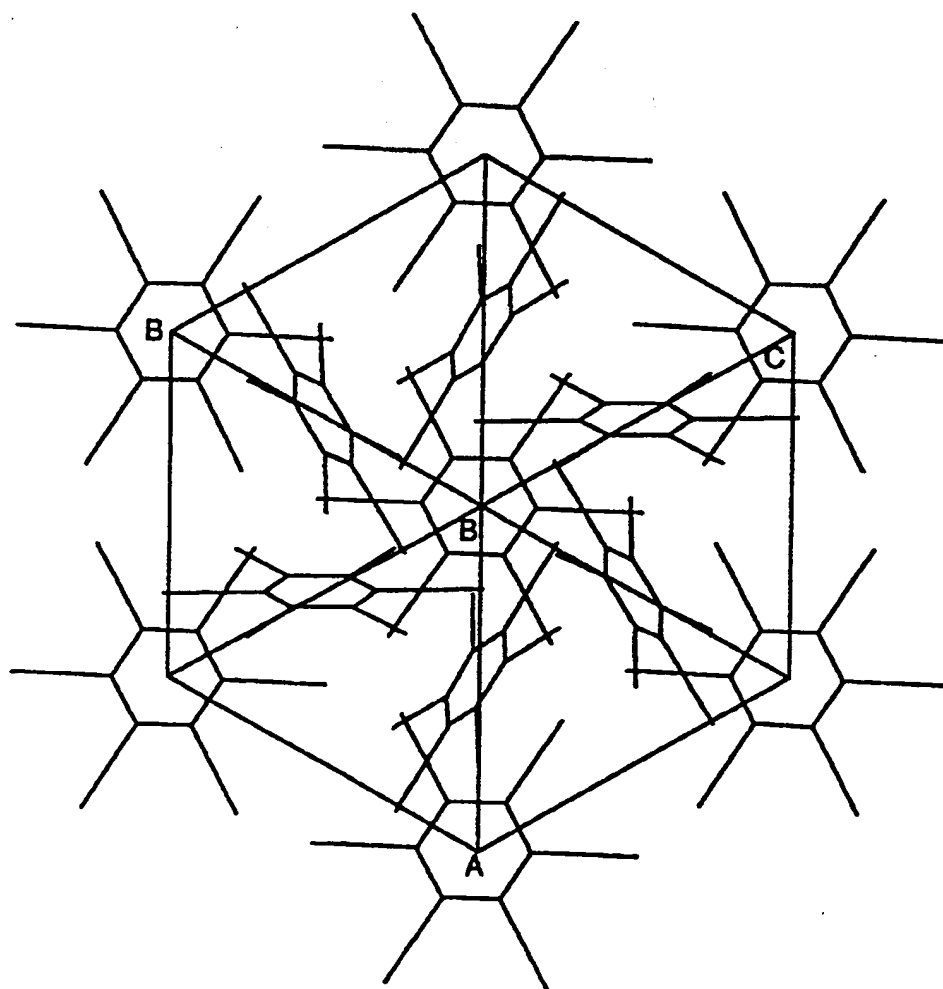


FIG. 2

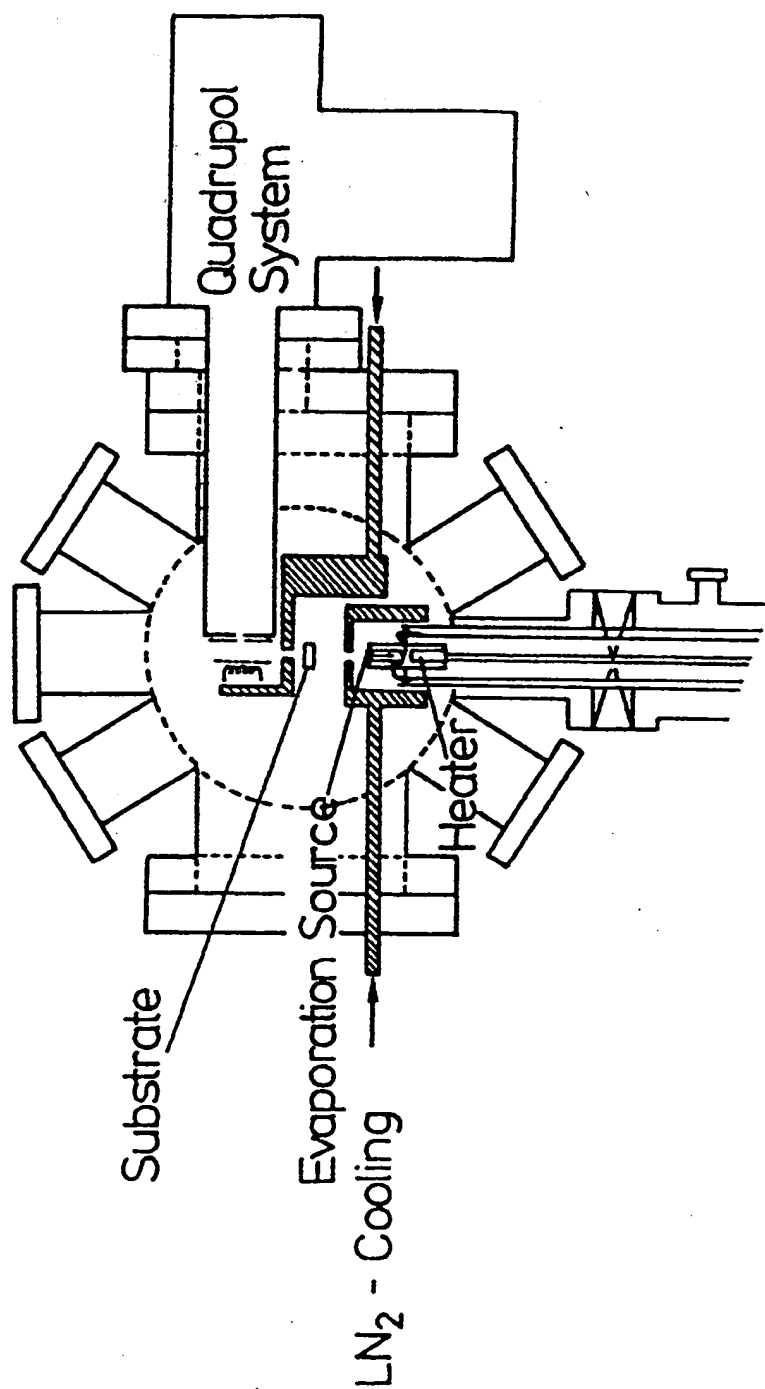


FIG.3
(A)

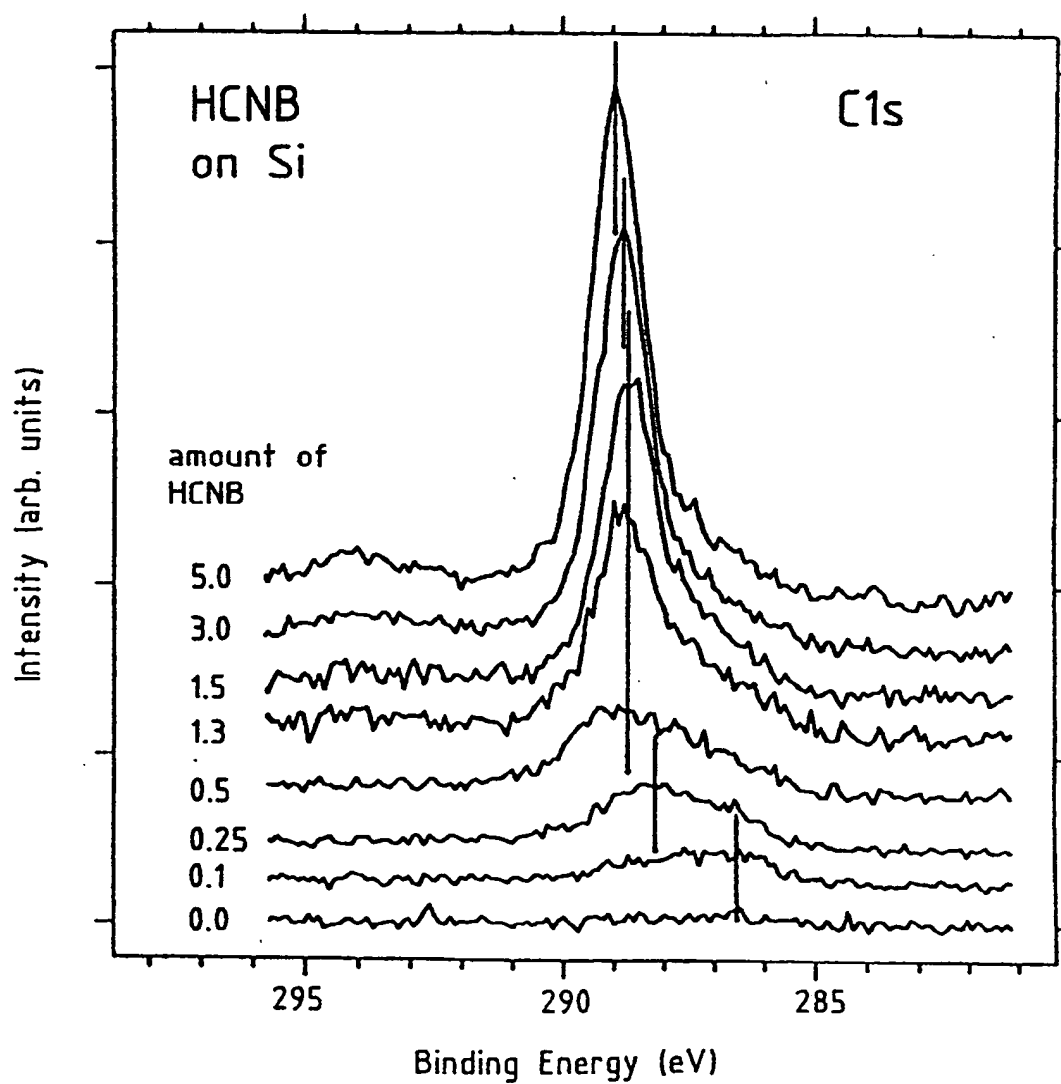


FIG.3
(B)

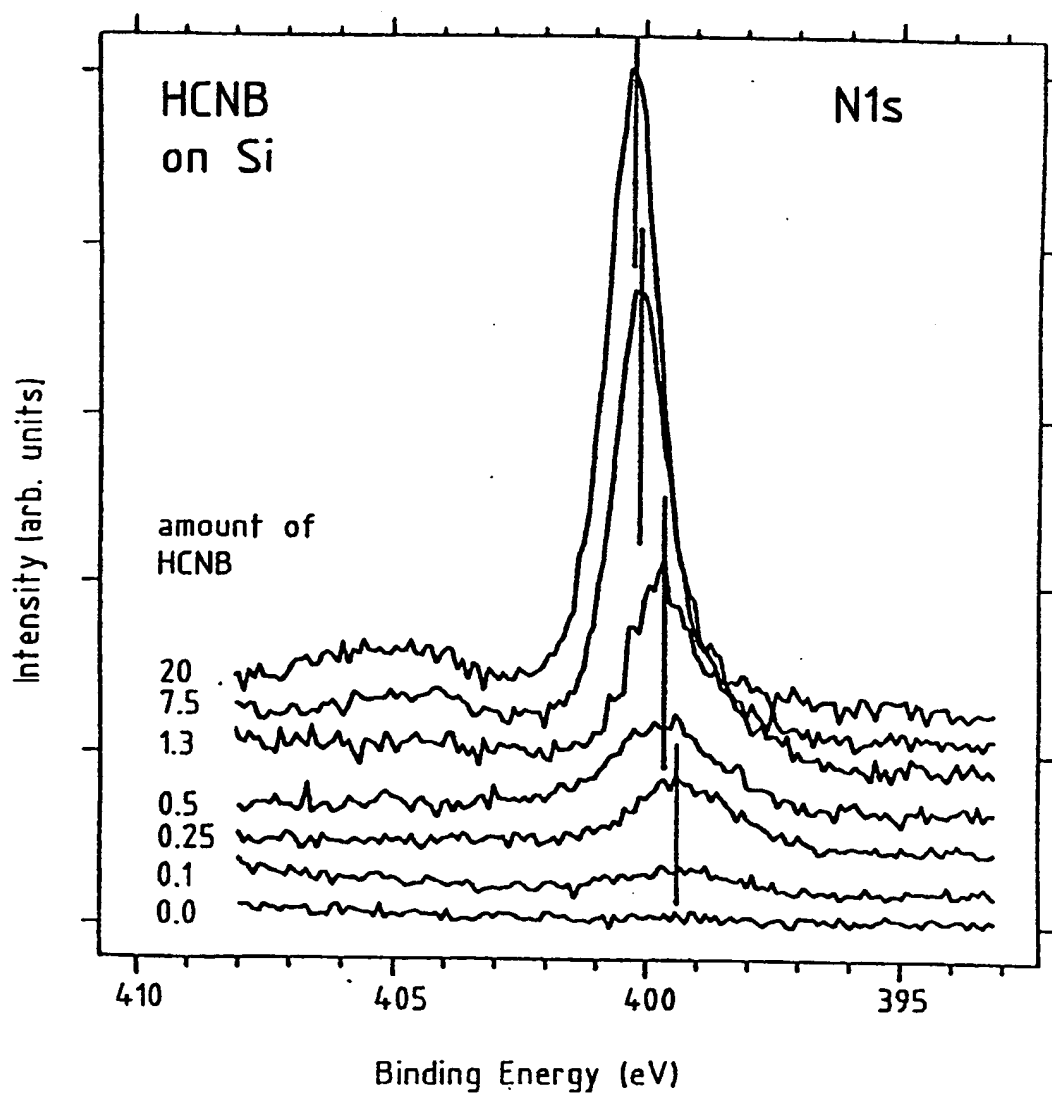


FIG.4

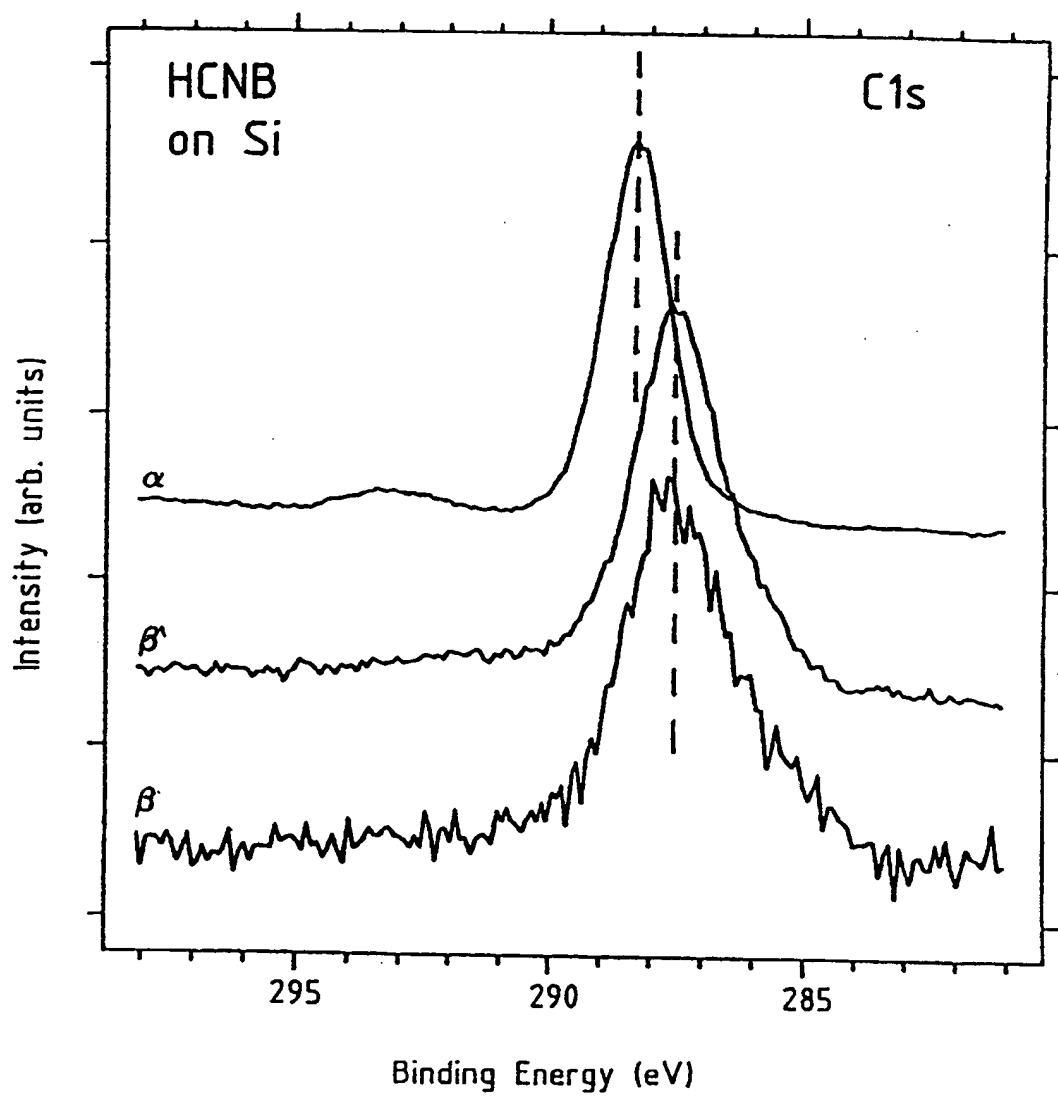


FIG.5

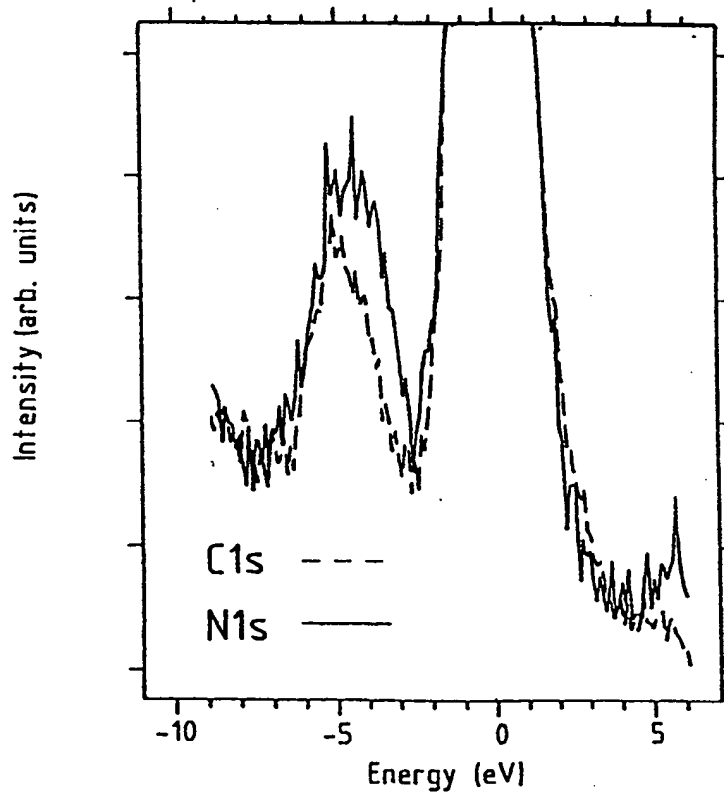
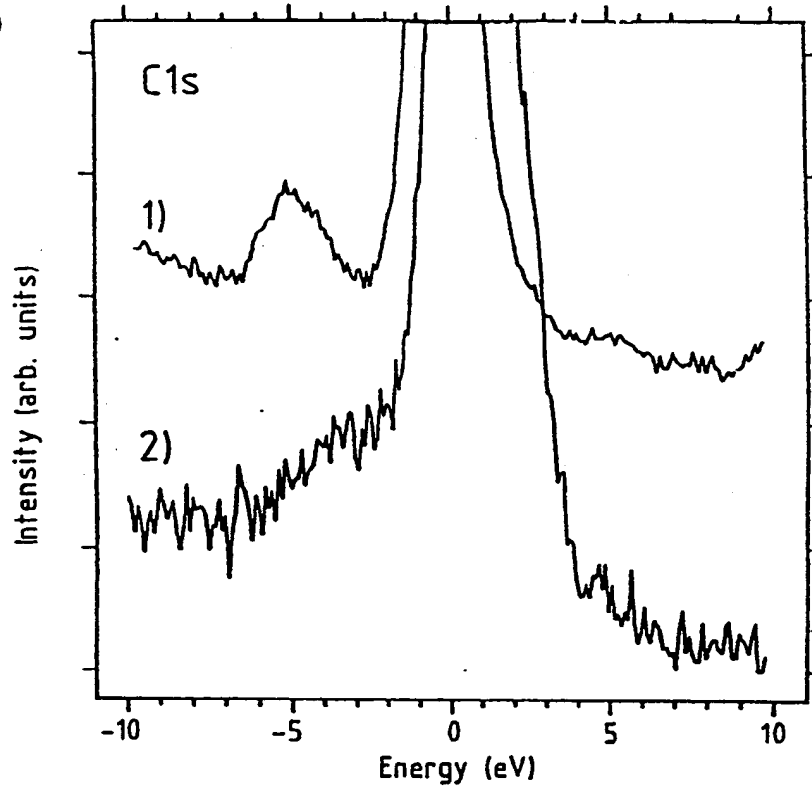


FIG.6

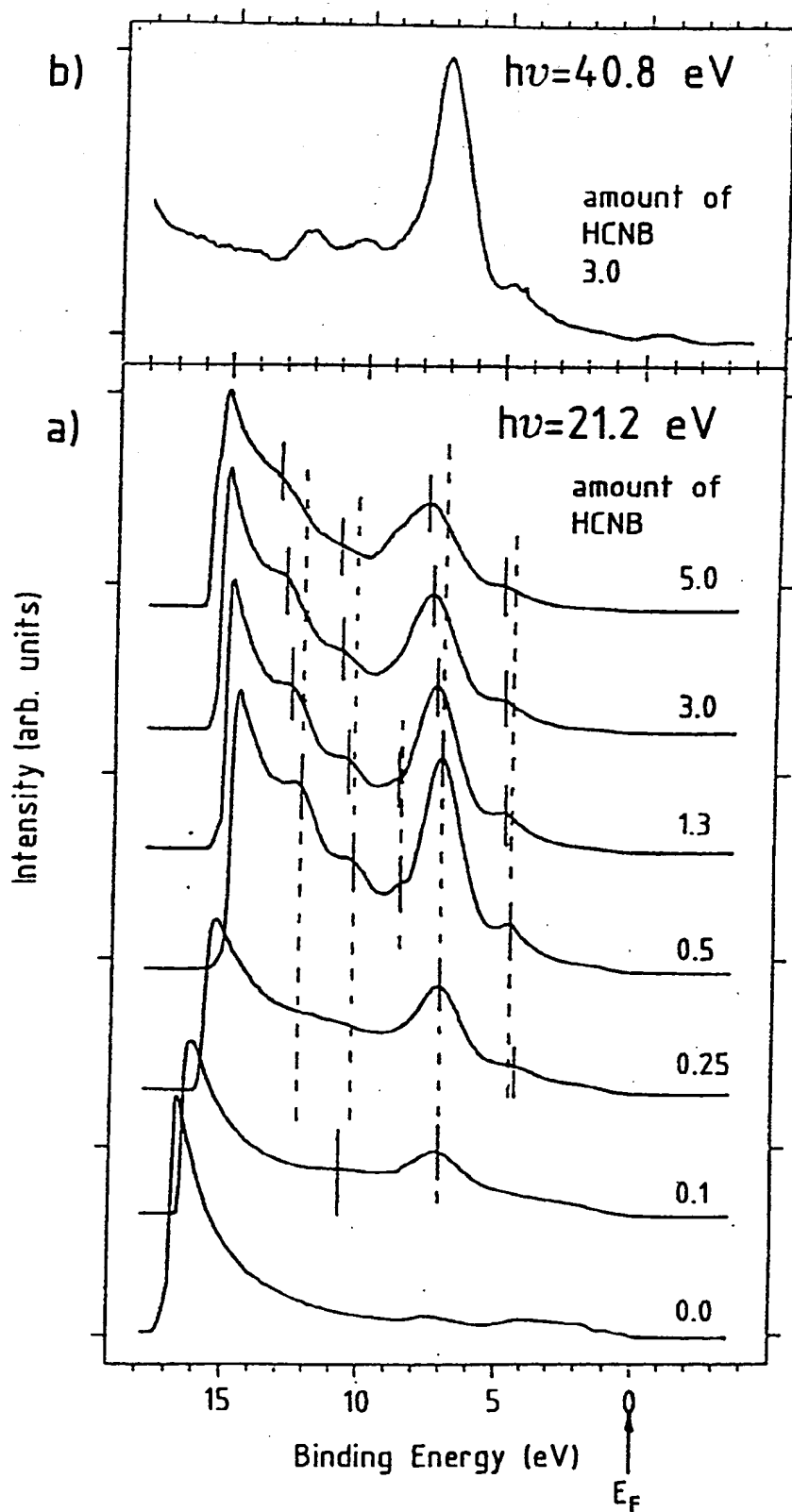


FIG.7

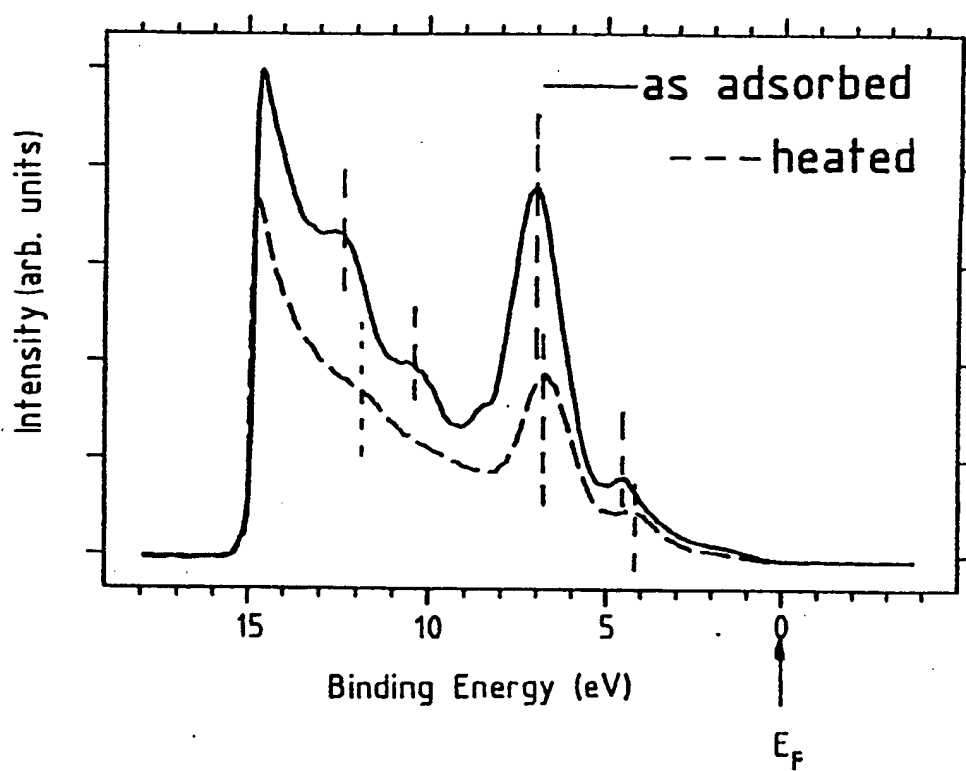


FIG.8

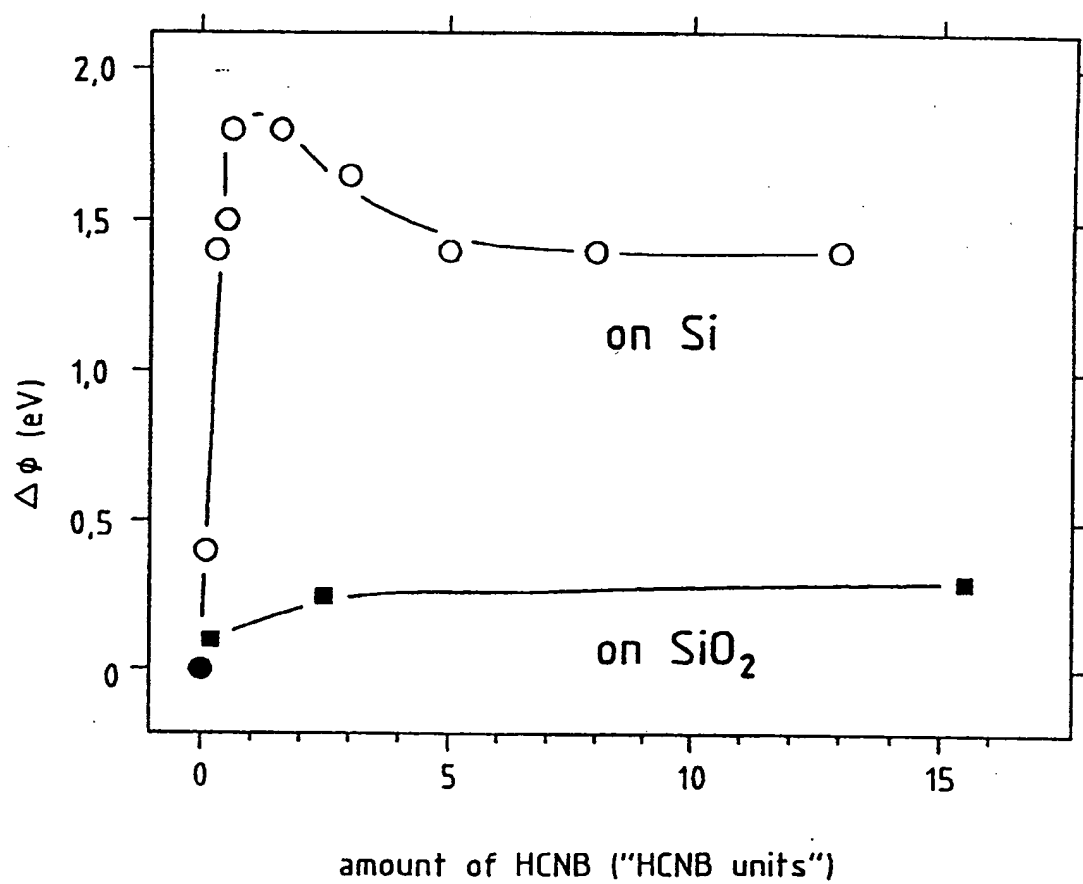


FIG.9
(A)

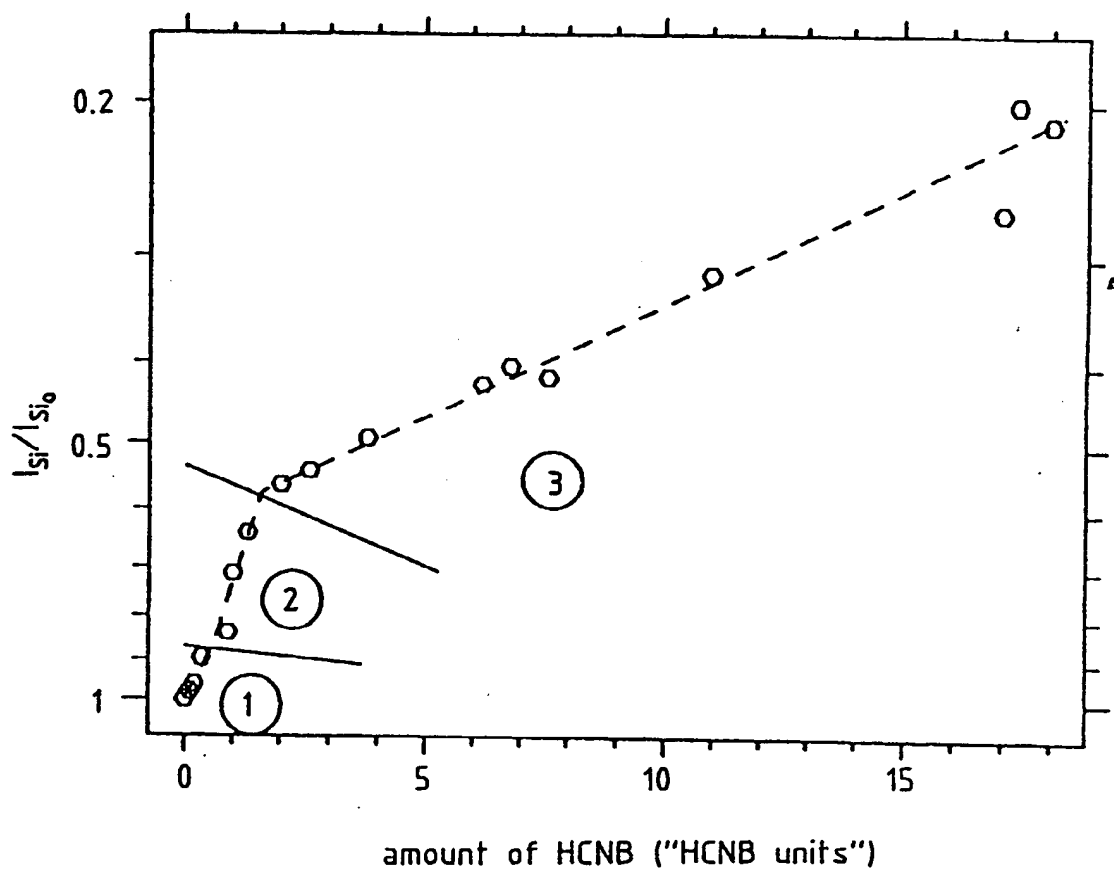


FIG.9
(B)

